Über Oxyphenylphtalide

und ihre

Überführung in Anthracenderivate.

Von

Dr. D. W. Yssel de Schepper.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545307_0057

Über Oxyphenylphtalide

und ihre

Überführung in Anthracenderivate.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

D. W. Yssel de Schepper

aus Gouda (Holland).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St. Paulus-Druckerei.

1898

Meinen Eltern.

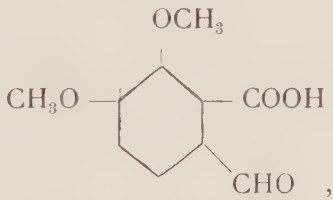
Medical Library.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz, im Laufe des Jahres 1897 und im ersten Drittel des Jahres 1898 auf Veranlassung des Vorstehers des genannten Laboratoriums, Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki, ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hoch verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki, für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine bereitwillige Unterstützung, sowie für das mir während meiner Studienzeit stets bewiesene Interesse und Wohlwollen meinen herzlichsten Dank zu sagen.

EINLEITUNG.

Die Ersten, welche die Reaktion zwischen einer o-Aldehydosäure und einem Phenol untersuchten, waren C. Liebermann und Seidler [1]. Sie stellten fest, dass bei Gegenwart von konzentrierter (englischer) Schwefelsäure die Opiansäure,



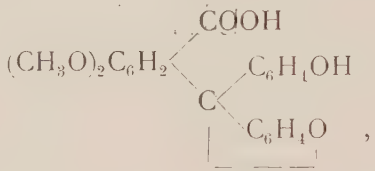
mit zwei Molekülen Phenol sich so kondensiert, wie man es von einem Aldehyd erwarten konnte, nämlich im Sinne folgender Gleichung:

$$(CH_3O)_2C_6H_2\begin{cases}COOH\\CHO\end{cases} + 2\,C_6H_5OH =$$

$$(CH_3O)_2C_6H_2\begin{cases}COOH\\CH(C_6H_4OH)_2\end{cases} + H_2O \quad .$$

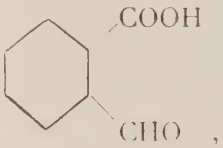
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **20**, 873.

Das entstehende Reaktionsprodukt erfährt aber gleichzeitig eine Oxydation, durch welche es in einen Körper übergeht, den Liebermann und Seidler als Opiaurin,



betrachten.

Bistrzycki und Oehlert [1] fanden einige Jahre darauf die sehr bemerkenswerte Thatsache, dass der Verlauf der Reaktion zwischen o-Aldehydosäuren und Phenolen von der Konzentration der als Kondensationsmittel angewandten Schwefelsäure bedingt wird. Nimmt man nämlich an Stelle der konzentrierten englischen (92-prozentigen) Schwefelsäure eine 73-prozentige [2] Schwefelsäure, so wirkt sowohl die Opiansäure wie auch ihr einfachstes Analogon, die Phtalaldehydsäure,

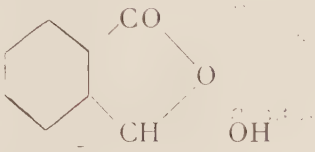


auf Phenol in der Art, dass nur ein Molekül des letzteren in Reaktion tritt.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **27**, 2632.

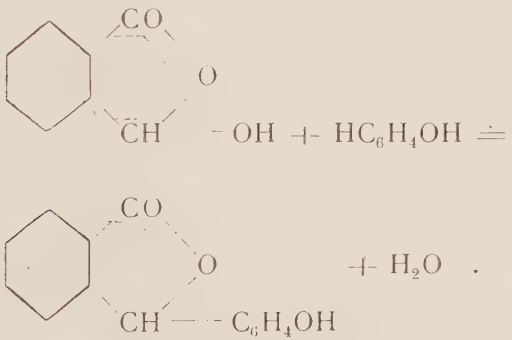
[2] Die 73-prozentige Schwefelsäure hat die Zusammensetzung des Hydrats $H_2SO_4 + 2\ H_2O = S(OH)_6$.

Bistrzycki und Oehlert führten den Nachweis, dass im letzteren Falle die o-Aldehydosäuren in ihrer desmotropen Form, entsprechend dem Schema



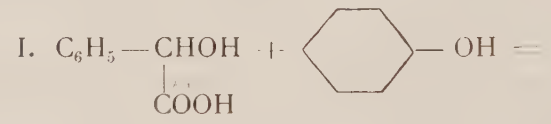
reagiere, deren Auftreten von Liebermann, Bistrzycki, Wegscheider u. a. bereits mehrfach beobachtet worden war.

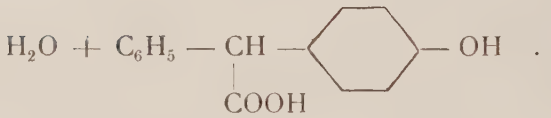
Bei der Einwirkung von Phtalaldehydsäure auf Phenol entsteht so das Oxyphenylphtalid :

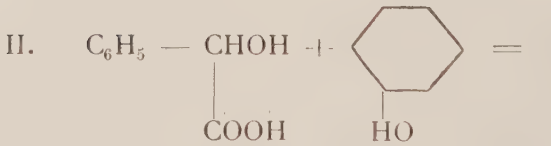


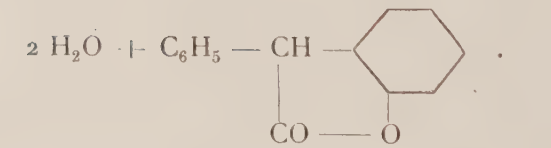
Bistrzycki und Oehlert haben die Frage nicht entschieden, in welche Stellung der Rest der Aldehydosäure zum Phenolhydroxyl eingreift. Die nach aller Analogie wahrscheinlichste Annahme, dass der Eingriff in die Parastellung zum Phenolhydroxyl geschehe, wurde erschüttert durch den Befund von

Bistrzycki und Flatau [1] bei der gleichfalls durch 73-prozentige Schwefelsäure bewirkten Kondensation von Mandelsäure mit Phenolen. Dabei stellten nämlich die Genannten fest, dass der Mandelsäurerest nicht nur in die Parastellung, sondern auch in die Orthostellung zum Phenolhydroxyl tritt, wie das aus folgenden Gleichungen erhellt :





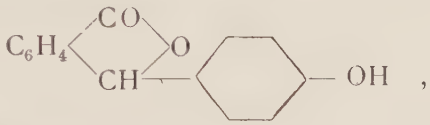




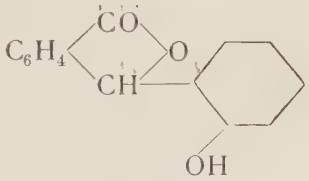
Die Menge des im Sinne der Gleichung II gebildeten Laktons übersteigt sogar die Menge der p-Oxysäure, welche nach der Gleichung I enstanden ist. Ganz ähnlich hätte also auch bei der Kondensation

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 989 ; **30**, 124.

von Phtaladehydsäure mit Phenol ein Eintritt in die Orthostellung zum Phenol stattfinden können, so dass für das Reaktionsprodukt nicht nur die Formel

I. 

sondern auch

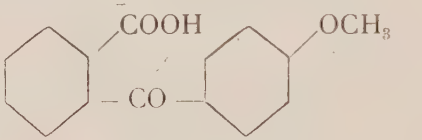
II. 

möglich schien.

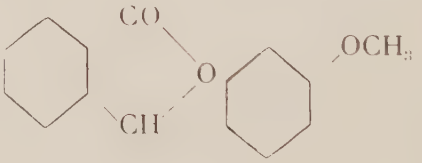
Auf Veranlassung des Herrn Prof. Bistrzycki habe ich eine experimentelle Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln herbeizuführen versucht, sowie ferner mich mit Versuchen beschäftigt, das Oxyphenylphtalid und seine Analogen zu reduzieren und die erhaltenen Produkte näher zu untersuchen. Endlich habe ich die von Bistrzycki und Oehlert studierte Reaktion zwischen Phtalaldehydsäure und Phenolen auch auf die Naphtalinreihe übertragen.

THEORETISCHER TEIL.

Nourrisson [1] hat durch Kondensation von Phtalsäureanhydrid und Anisol vermittelst Aluminiumchlorid die Anisolphtaloylsäure,



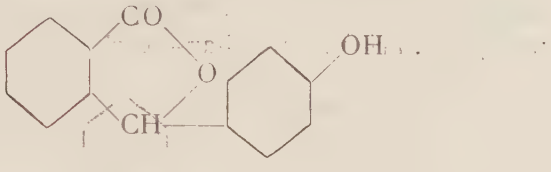
erhalten, deren Konstitution sich daraus ergiebt, dass sie, mit Kaliumhydroxyd bei 290-300° verschmolzen, in Benzoesäure und p-Oxybenzoesäure zerfällt. Dass bei der Kalischmelze nicht etwa eine Umlagerung eingetreten ist, wird durch einen später zu beschreibenden Versuch bestätigt. Durch Reduktion der Anisolphtaloylsäure mit Zink und Salzsäure in methylalkoholischer Lösung hat Nourrisson weiter die Säure in ein p-Methoxyphenylphtalid von der Formel



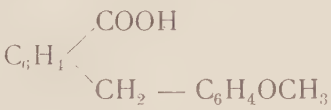
verwandelt.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **19**, 2103. — Bull. de la Soc. chim. II. Série, **46**, 203.

Mit diesem Methyläther wurde nun das Produkt verglichen, welches aus dem Oxyphenylphtalid von Bistrzycki und Oehlert durch Methylieren in üblicher Weise erhalten werden konnte. Da sich die völlige Identität beider Äther ergab, ist bewiesen, dass das Oxyphenylphtalid von Bistrzycki und Oehlert ein Paraoxyderivat (kein Orthooxyderivat) ist :

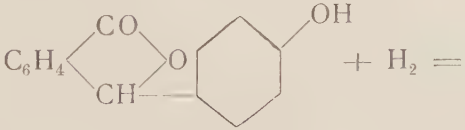


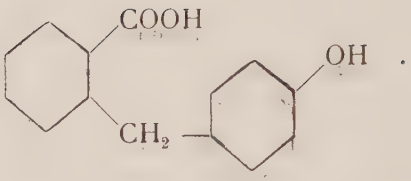
Durch weitere Reduktion in alkalischer Lösung mit Zinkstaub und Ammoniak konnte Nourrisson sein p-Methoxyphenylphtalid in eine Säure von der Formel :



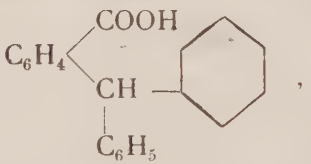
überführen, die er nicht weiter untersuchte.

Ganz analog lässt sich auch das p-Oxyphenylphtalid selbst mittelst Zinkstaub und zehnprozentiger Natronlauge zur 4'-Oxydiphenylmethan-2-carbonsäure reduzieren :

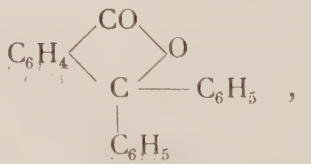




Diese Säure beanspruchte ein erhebliches Interesse, weil sie aller Wahrscheinlichkeit nach zu einem Oxyanthranolderivat kondensierbar sein musste, analog der Triphenylmethan-o-carbonsäure,



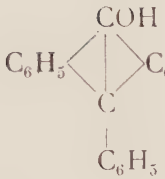
die Baeyer [1] im Verlaufe seiner berühmten Untersuchung über Phtaleïne durch Reduktion des Diphenylphtalids,



mit Zinkstaub und Natronlauge erhalten hatte.

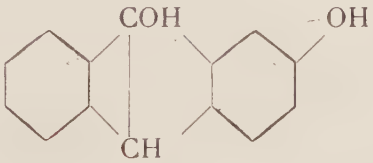
Durch Einwirkung von kalter, konzentrierter Schwefelsäure geht die Triphenylmethan-o-carbonsäure nach Baeyer und Schillinger in Phenylanthranol,

[1] Liebig's Annalen **202**, 52.

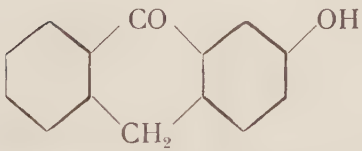


über [1].

Ganz entsprechend liess sich in der That auch die 4′-Oxydiphenylmethan-2-carbonsäure in ein Anthracenderivat überführen, dem seiner Entstehungsweise nach entweder die Formel:

A. 

oder

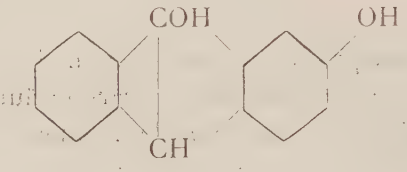
B. 

zukommen musste. Die Entscheidung zwischen beiden Formeln war leicht herbeizuführen durch die Acetylierung des Körpers mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Es entstand dabei ein Diacetylprodukt, womit bewiesen ist, dass die Formel A zutrifft. Der Körper ist demnach als ein β-Oxyanthranol zu bezeichnen. Ein anderes

[1] Liebig's Annalen **202**, 54. — Vgl. auch die Darstellung von Anthranol aus o-Benzylbenzoesäure nach O. Fischer und H. Schmiat, Ber. d. D. chem. Ges. **27**, 2789.

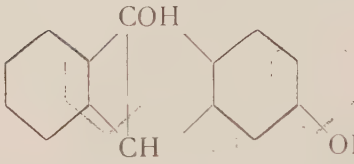
β-Oxyanthranol haben Liebermann und Simon[1] durch Reduktion von β-Oxyanthrachinon erhalten. Für dieses letztere β-Oxyanthranol kamen bisher zwei Konstitutionsformeln in Frage :

I.



und

II.



Da, wie eben bewiesen, die Formel I dem β-Oxyanthranol aus der 4'-Oxydiphenylmethan-2-carbonsäure zukommt, ist jetzt der Nachweis geführt, dass das Isomere von Liebermann und Simon die Formel II besitzt. Das neue Oxyanthranol mag als β'-Derivat bezeichnet werden.

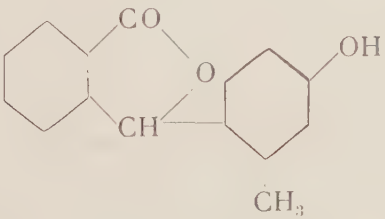
Um das β'-Oxyanthranol der Formel I als Oxyanthrachinonderivat noch sicherer zu charakterisieren, wurde es in Form seiner Diacetylverbindung mit Chromsäure in Eisessig oxydiert, wobei das β-Acetoxyanthrachinon erhalten wurde mit den Eigenschaften, die Liebermann[2] dafür angegeben hat.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **14**, 1264. — Vgl. Liebig's Ann. d. Chem. **212**, 28.

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **5**, 873.

Der im Vorhergehenden geschilderte Übergang von Oxyphenylphtalid zu Oxyderivaten des Anthranols und Anthrachinons liess sich voraussichtlich verallgemeinern und auch ausgehend von andern Kondensationsprodukten aus o-Aldehydosäuren und Phenolen durchführen. Diese Versuche erschienen als nicht uninteressant, weil sie zu Derivaten des Anthrachinons von im voraus zu bestimmender Konstitution zu führen versprachen. Vergegenwärtigt man sich, dass verhältnismässig nicht viele Glieder der theoretisch und technisch so wichtigen Anthrachinongruppe in ihrer Konstitution mit Sicherheit bekannt sind, so wird man jede Reaktion, welche Beiträge zur Konstitutionsbestimmung in dieser Richtung zu liefern vermag, gern näher studieren.

Von den Homologen des Oxyphenylphtalids haben Bistrzycki und Oehlert nur das m-Kresylphtalid dargestellt, dem seiner Entstehungsweise nach und unter Berücksichtigung des oben für das p-Oxyphenylphtalid gegebenen Konstitutionsnachweises folgende Formel zukommt:

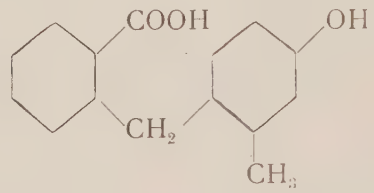


Es wurde zunächst versucht, dieses m-Kresylderivat in ganz gleicher Weise zu reduzieren und das Reduktionsprodukt einer intramolekularen Konden-

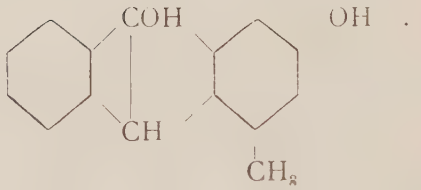
sation zu unterwerfen, wie es für das entsprechende Phenolderivat bereits geschildert worden ist.

So wurden, wie zu erwarten, die Verbindungen der folgenden Formeln erhalten :

I.

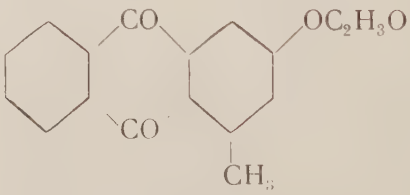


II.

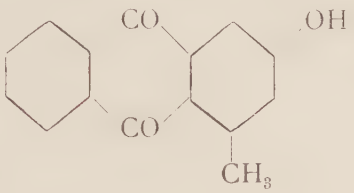


Sie erwiesen sich den entsprechenden nicht methylierten Produkten völlig analog.

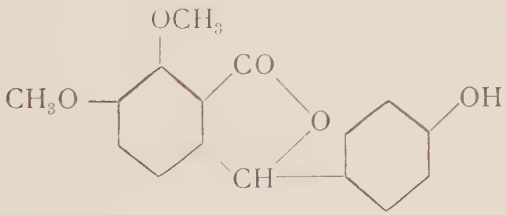
Bei der Oxydation des Methyloxyanthranols der Formel II, welches in Form seiner Diacetylverbindung verwendet wurde, entstand ein Methylacetoxyanthrachinon,



das bisher, gleich dem durch Entacetylierung daraus erhaltenen Methyloxyanthrachinon,



noch unbekannt war. Höher hydroxylierte Anthrachinone liessen sich voraussichtlich aus den Kondensationsprodukten von Opiansäure und Phenolen, z. B. dem Oxyphenylmekonin,



das von Bistrzycki und Oehlert gleichfalls schon beschrieben war, darstellen.

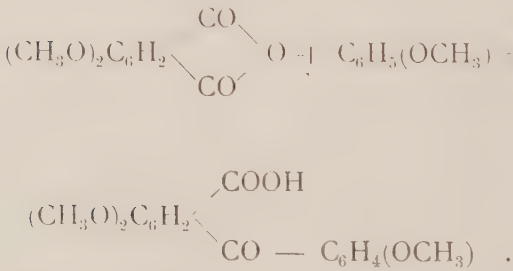
Es wurde daher dieses Mekoninderivat in der gleichen Weise mit Zinkstaub und Natronlauge zu reduzieren versucht wie das Oxyphenylphtalid. Trotz wiederholter Versuche gelang es indessen nicht, ein festes, krystallisiertes Reduktionsprodukt zu erhalten. Auch die Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak blieb erfolglos.

Daher wurde ein etwas anderer Weg einge-

schlagen, um zu dem gewünschten Anthrachinonabkömmling zu gelangen.

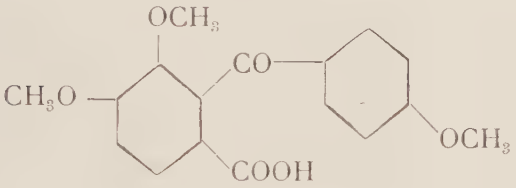
Ähnlich wie Łagodziński [1] Benzol mit Hemipinsäureanhydrid unter Vermittlung von Aluminiumchlorid kondensiert hatte, wurde versucht eine Kondensation von Anisol mit dem genannten Anhydrid herbeizuführen. Dabei war allerdings zu befürchten, dass das Aluminiumchlorid das Anisol entmethylieren könnte, eine Reaktion, die von Hartmann und Gattermann [2] in vielen Fällen beobachtet worden ist. Es wurde daher, um die Reaktion zu mildern, ein Verdünnungsmittel angewendet. Als solches bewährte sich Benzol sehr gut. Die Einwirkung des Hemipinsäureanhydrids auf Anisol verläuft offenbar viel leichter als auf Benzol, sodass jenes ausschliesslich mit dem Anhydrid in Reaktion tritt, ohne dass das letztere ein Kondensationsprodukt mit dem Benzol bildet.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

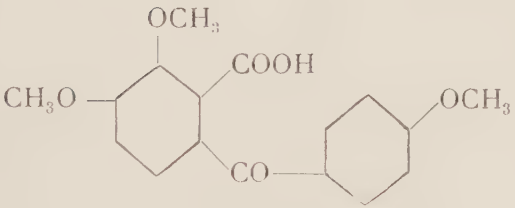


[1] Ber. d. D. chem. Ges. **28,** 1427.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **25,** 3531.

Wie man aber leicht sieht, ist in diesem Falle die Bildung zweier isomerer Kondensationsprodukte möglich. Je nachdem welche Carbonylgruppe des Hemipinsäureanhydrids an den Anisolrest gebunden wird, kann entweder ein Körper der Formel :

I. 

oder

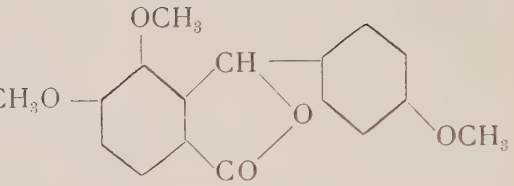
II. 

entstanden sein.

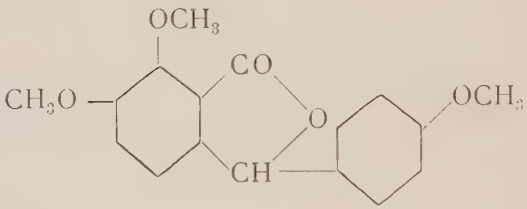
Ein Gemisch beider Verbindungen lag nicht vor, sondern die erhaltene Ketonsäure zeigte sich als vollkommen einheitlich.

Die Entscheidung zwischen den beiden möglichen Konstitutionsformeln schien leicht auf folgendem Wege ausführbar zu sein :

Bei gelinder Reduktion der Ketonsäure war, analog dem erwähnten Befunde Nourrissons bei der Anisolphtaloylsäure, die Bildung eines phtalidartigen Derivates zu erwarten, dem entweder die Formel

III. 

oder

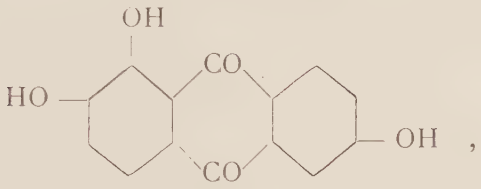
IV. 

zukommen musste.

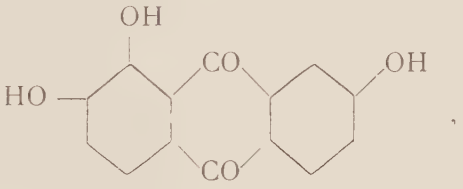
War der Körper gemäss der Formel IV konstituiert, so war er als Methyläther des Oxyphenylmekonins von Bistrzycki und Oehlert zu betrachten, und es war zu hoffen, dass er auch durch Methylieren des Oxyphenylmekonins erhalten werden würde. Mehrere in dieser Absicht unternommene Versuche, das letztere in der üblichen Weise mit Methyljodid und Kaliumhydroxyd zu methylieren, schlugen jedoch fehl. Stets wurden ölige Reaktionsprodukte erhalten, die nicht zum Krystallisieren zu bringen waren.

Da sich auf diese Weise der gewünschte Konstitutionsnachweis also nicht führen liess, wurde versucht, ihn dadurch zu erbringen, dass die Ketonsäure zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt wurde, um sie in ein Trimethoxyanthrachinon überzuführen, analog der Umwandlung der Benzoyl-

benzoesäure in Anthrachinon nach Perkin [1]. Das eventuell gebildete Trimethoxyanthrachinon musste bei der Entmethylierung entweder Flavopurpurin,



oder Anthrapurpurin,

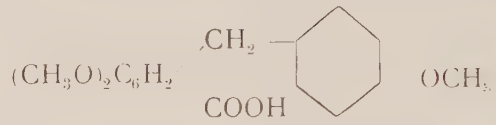


liefern, woraus auf die Konstitution der Ketonsäure geschlossen werden konnte. Leider misslangen auch diese Versuche, indem bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die Ketonsäure anscheinend Sulfosäuren [2] gebildet wurden und ein Trimethoxyanthrachinon nicht isolierbar war.

Es wurde daher ein anderer Weg gesucht, um zwischen den Formeln III und IV zu entscheiden, und zu diesem Zweck die Ketonsäure zunächst einer stärkeren Reduktion unterworfen, indem ihre Lösung in Eisessig mit Zinkstaub unter Zusatz von rauchender

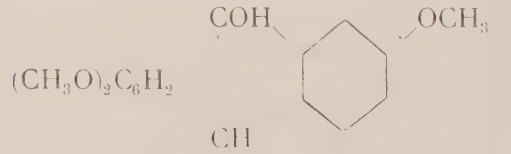
[1] Journ. of the Chem. Soc. **59**, 1012.
[2] Liebermann, Ber. d. D. chem. Ges. **7**, 805.

Salzsäure (1.19) gekocht wurde. Dabei entstand eine Säure der Formel



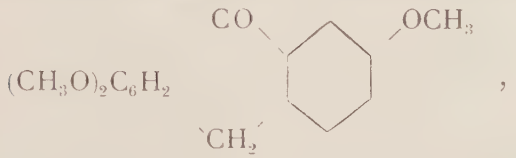
mit den zu erwartenden Eigenschaften, die sich übrigens auch durch energischere Reduktion des Phtalidderivats erhalten liess.

Auch diese Säure liess sich mittelst destillierter Schwefelsäure auf dieselbe Weise in ein inneres Kondensationsprodukt überführen, wie die zu Anfang genannte 4'-Oxydiphenylmethan-2-carbonsäure. Das hierbei erhaltene Anthracenderivat zeigt aber ein abweichendes Verhalten gegen Kalilauge und gegen Essigsäureanhydrid. Während das früher beschriebene β-Oxyanthranol, wie auch das Anthranol [1] selbst, sich in warmer, verdünnter Kalilauge vollständig lösen, ging das vorliegende Trimethoxyprodukt beim Kochen mit Kalilauge (sowohl mit verdünnter, wie mit konzentrierter) nur zum sehr geringen Teil in Lösung. War es durch diese Thatsache schon unwahrscheinlich geworden, dass die Verbindung als ein wahres Trimethoxyanthranol,



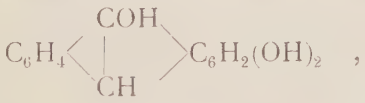
[1] Liebermann und Topf, Ber. d. D. chem. Ges. **9**, 1203.

zu betrachten sei, so wurde diese Formel durch das Verhalten der Substanz gegen kochendes Essigsäureanhydrid und entwässertes Natriumacetat völlig ausgeschlossen. Hierbei bleibt sie nämlich unverändert; sie enthält daher keine Hydroxylgruppe und ist als Abkömmling der desmotropen Anthranolformel,

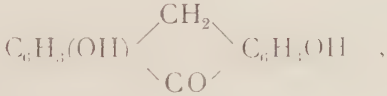


aufzufassen, demnach als Trimethoxydihydroanthron[1] zu bezeichnen.

Die Bildung von Dihydroanthronabkömmlingen an Stelle von Anthranolderivaten ist bereits mehrfach beobachtet worden. Während zum Beispiel Alizarin durch Zinkstaub und Ammoniak in Dioxyanthranol[2],



übergeführt wird, wird durch dasselbe Reduktionsmittel Isoanthraflavinsäure in ein Dioxydihydroanthron[3],

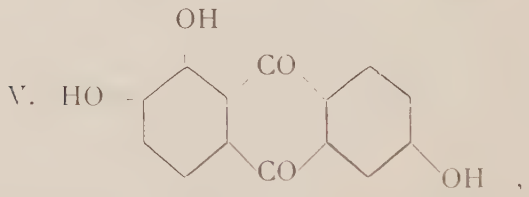


umgewandelt.

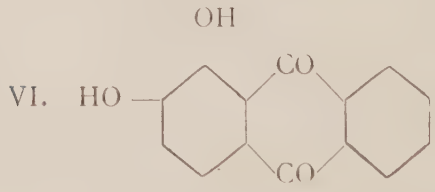
[1] Liebermann, Ber. d. D. chem. Ges. **21**, 1181, Anm.
[2] Römer, Ber. d. D. chem. Ges. **14**, 1259.
[3] Römer und Schwarzer, Ber. d. D. chem. Ges. **15**, 1040.

Es wäre recht interessant gewesen, das Verhalten des Trimethoxydihydroanthrons eingehender zu untersuchen, doch war dies nicht durchführbar, weil die Substanz in zu geringer Menge vorlag. Nur die Oxydation des Trimethoxydihydroanthrons wurde ausgeführt, um seine Konstitution und diejenige der Körper, aus welchen es erhalten war, festzustellen. Ähnlich den früher genannten Monooxyanthranolderivaten lässt sich das Trimethoxydihydroanthron durch Chromsäure in Eisessiglösung zu einem Trimethoxyanthrachinon oxydieren.

Infolge seiner Entstehungsweise konnte dieses nur entweder der Trimethyläther des Flavopurpurins,



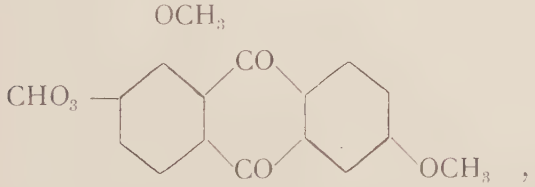
(entsprechend der oben S. 22 genannten Formel III) oder der Trimethyläther des Anthrapurpurins,



entsprechend der Formel IV sein. Keiner dieser Trimethyläther war leider bisher bekannt. Zur Iden-

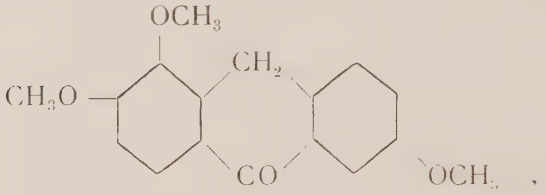
tifizierung blieb daher nur übrig, die vorliegende Trimethoxyverbindung zu entmethylieren und festzustellen, ob das dabei gebildete Trioxyanthrachinon Flavopurpurin (V) oder Anthrapurpurin (VI) sei. Die Entmethylierung wurde nach der schon genannten Methode von Hartmann und Gattermann durch Erhitzen der Substanz mit Aluminiumchlorid vorgenommen, da die sonst übliche Entmethylierungsmethode, das Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wegen der Reduktionswirkung der letzteren hier als nicht zweckmässig erschien. Das erhaltene Reaktionsprodukt, ein Aluminiumlack des Trioxyanthrachinons, wurde durch wiederholtes, längeres Kochen mit starker Salzsäure zerlegt und durch Sublimation gereinigt. Die so erhaltene Substanz erwies sich in ihren qualitativen Reaktionen, vor allem aber auch durch die Spektren ihrer Lösungen als identisch mit dem Flavopurpurin, dessen Eigenschaften in Vergleich zu denen des Anthrapurpurins sowohl von Schunck und Römer [1] wie von Liebermann und v. Kostanecki [2] festgestellt worden sind.

Das Trimethoxyderivat hat demnach die Konstitutionsformel

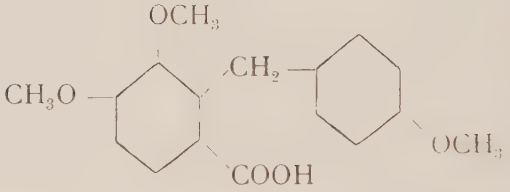


[1] Ber. d. D. chem. Ges. **9**, 678; **10**, 1823.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **19**, 2331.

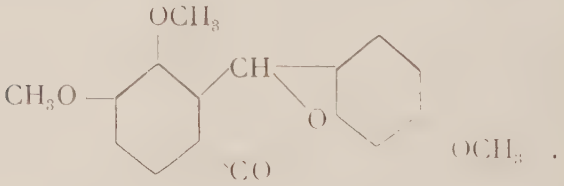
das Trimethoxydihydroanthron die Formel



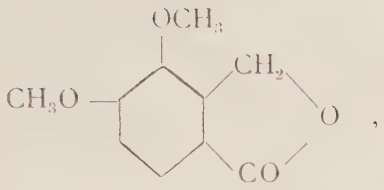
die Säure, aus welcher dieses letztere erhalten wurde, die Formel



und das Phtalidderivat, welches den Ausgangspunkt dieser Betrachtungen bildete, die oben (S. 22) genannte Formel (III)

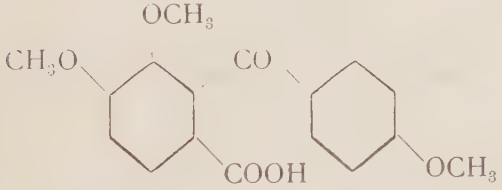


Danach erscheint dieses Phtalidderivat nicht als ein Methoxyphenylmekonin, sondern als ein Paramethoxyphenylpseudomekonin. Das Pseudomekonin selbst,



ist von Salomon [1] dargestellt worden.

Für die S. 20 besprochene Ketonsäure ergiebt sich aus dem Obigen die Formel I (S. 21)

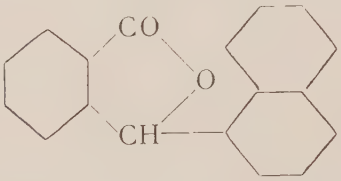


Die Arbeit schlug jetzt eine andere Richtung ein. Bistrzycki und Oehlert hatten nur die eigentlichen Phenole auf ihre Kondensationsfähigkeit mit o-Aldehydosäuren geprüft, dagegen die Naphtole noch nicht in den Kreis ihrer Untersuchung gezogen. Auch diese lassen sich, wie jetzt festgestellt wurde, leicht und mit guter Ausbeute mit Phtalaldehydsäuren kondensieren.

Die erhaltenen Naphtylphtalide besitzen die erwarteten Eigenschaften und zeichneten sich in unangenehmer Weise dadurch aus, dass sie ausserordentlich schwer verbrennbar sind. Über die Konstitution des α-Naphtolproduktes kann nach der

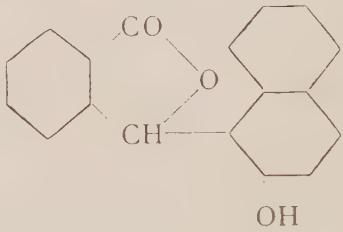
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **20,** 884.

Feststellung beim p-Oxyphenylphtalid kein Zweifel mehr sein; sie entspricht der Formel



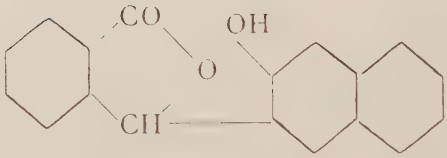
Für das β-Naphtolderivat kommen dagegen zwei Formeln in Betracht:

I.



und

II.



Wahrscheinlicher ist I, weil bekanntlich 2, 3-Substitutionsprodukte des Naphtalins nur selten gebildet werden; doch bedarf die Formel I noch des strengen Beweises.

Anhangsweise werden im experimentellen Teil auch noch ein gelegentlich erhaltenes Dinitroprodukt des p-Oxyphenylphtalids und ein durch Reduktion

des schon bekannten Nitrooxyphenylphtalids [1] dargestelltes Aminooxyphenylphtalid beschrieben. Lezteres dürfte späterhin eine gewisse Bedeutung erlangen, wenn es gelingt, die Aminogruppe durch andere Radikale zu ersetzen und aus den erhaltenen Produkten in der angegebenen Art zu Anthrachinonderivaten zu gelangen.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **27**, 2632.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Darstellung der Ausgangsmaterialien.

1. Die Phtalaldehydsäure wurde nach der trefflichen Vorschrift Racine's aus Phtalid dargestellt [1].

Das weit billigere Verfahren zur Darstellung aus Phtalonsäure (indirekt aus Naphtalin), welches kürzlich von Graebe und Trümpy [2] angegeben worden ist, konnte noch nicht zur Anwendung gebracht werden.

2. Die Opiansäure wurde nach der alten, bewährten Vorschrift von Matthiesen und Foster [3] durch Oxydation von Narcotin gewonnen.

3. Die Darstellung des Hemipinsäureanhydrids wird später (S. 46) beschrieben werden.

4. Das Oxyphenylphtalid, das m-Kresylphtalid und das Oxyphenylmekonin wurden unter genauer Innehaltung der Vorschriften von Bistrzycki und Oehlert [4] erhalten.

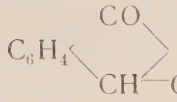
[1] Liebig's Annalen der Chem. **239**, 78.

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 374.

[3] Journal of the Chem. Soc. of London, New Series I, 345.

[4] Ber. d. D. chem. Ges. **27**, 2632 ff. — Vgl. G. J. Oehlert, Inaug.-Dissert., Berlin 1893. Über Kondensationsprodukte von o-Aldehydosäuren mit Phenolen, S. 26 ff.

p-Methoxyphenylphtalid,



Eine Lösung von 1,8 g (1 Mol.) Oxyphenylphtalid und 1,65 g (1 ½ Mol.) Methyljodid in 10 ccm Methylalkohol wurde unter Zusatz von 0,52 g Kaliumhydroxyd (1 ½ Mol.) vier Stunden im Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Darauf wurde der Methylalkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, der gebildete Methyläther in Äther aufgenommen, der Äther verdunstet und der krystallinische Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert. So wurden schöne, wasserklare Nädelchen erhalten, die bei 116-117° schmelzen.

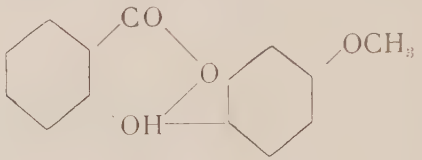
Sie wurden erst im Vakuum, dann bei etwa 80° getrocknet und lieferten bei der Analyse folgende Zahlen, die auf den erwarteten Methyläther stimmen:

0,2075 g Substanz gaben
0,5704 g Kohlendioxyd und
0,0986 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3$:
C 74,94 %	75,00 %
H 5,27 %	5,00 %.

Dieselbe Zusammensetzung und die gleichen Eigenschaften besitzt das Produkt, welches Nour-

risson durch Behandlung einer alkoholischen Lösung der p-Anisolphtaloylsäure mit Zink und Salzsäure erhalten und für welches er die Formel



bewiesen hat.

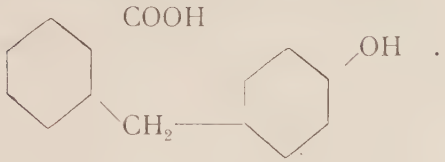
Um die Identität beider Verbindungen ausser allen Zweifel zu stellen, wurde die Anisolphtaloylsäure dargestellt und reduziert unter Befolgung der Angaben von Nourrisson.

Das Reduktionsprodukt wurde mit dem Methyläther des Oxyphenylphtalids verglichen und dabei die absolute Identität direkt konstatiert, namentlich auch in den Löslichkeitsverhältnissen beider Substanzen. Mischt man gleiche Teile beider Substanzen mit einander, so zeigt das Gemisch genau denselben Schmelzpunkt wie jede der einzelnen Substanzen. Zum Überfluss wurde auch noch das Reduktionsprodukt analysiert und dabei folgende Zahlen gefunden :

0,2069 g Substanz gaben
0,5666 g Kohlendioxyd und
0,0915 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3$:
C 74,69 %	75,00 %
H 4,94 %	5,00 % .

4′-Oxydiphenylmethan-2-carbonsäure,



3 g reines Oxyphenylphtalid wurden in 40 ccm 10-prozentiger Natronlauge gelöst, die Lösung nach Zusatz von Zinkstaub eine halbe Stunde gelinde gekocht und nach dem Absetzen noch warm in überschüssige Salzsäure gegossen. Die so erhaltene saure Flüssigkeit wurde kurze Zeit gekocht, um den mit hineingeflossenen Zinkstaub zu lösen, und filtriert. Beim Erkalten krystallisierten aus dem Filtrat schöne, glänzende Nadeln, die zur Analyse aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bei 110° getrocknet wurden:

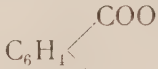
0,2185 g Substanz gaben
0,5877 g Kohlendioxyd und
0,1110 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3$:
C 73,49 %	73,68 %
H 5,64 %	5,35 %.

Der Darstellung und der Analyse zufolge liegt die erwartete Oxydiphenylmethancarbonsäure vor. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und ziemlich leicht in siedendem Wasser, ferner auch löslich in Benzol, Eisessig und Äther und schmilzt bei 145-146°.

Die Ausbeute betrug 1,8 g, d. i. etwa 60 % der theoretisch möglichen Menge.

4′-oxydiphenylmethan-2-carbonsaures Silber,

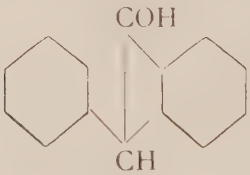


Das Silbersalz der eben beschriebenen Säure wurde erhalten, indem man sie in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak löste, den Überschuss desselben durch Kochen vertrieb, die Lösung erkalten liess und Silbernitrat hinzufügte. Der ausfallende, weisse Niederschlag ist in Wasser merklich löslich.

0,2077 g des Salzes gaben
0,0657 g Silber.

Gefunden :	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3Ag$:
Ag 32,59 %	32,27 %.

2-Oxy-9-anthranol. — (3′-Oxyanthranol),



2,5 g der Oxydiphenylmethancarbonsäure wurden durch allmählichen Zusatz von 14 ccm reiner, destillierter Schwefelsäure in Lösung gebracht, wobei dafür

gesorgt wurde, dass die Temperatur des Gemisches nicht über etwa 30° stieg. Die so erhaltene orangegelbe, klare Flüssigkeit wurde dann unter Umrühren in 125 ccm Wasser gegossen, wobei sich gelbe Flocken ausschieden. Nachdem sich dieselben abgesetzt hatten, wurde die saure Lösung abdekantiert, der gelbe Rückstand mit verdünnter Sodalösung übergossen (um ihm eventuell gebildete Sulfosäure oder etwa unveränderte Carbonsäure zu entziehen), abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert die Substanz in schönen, schwach gelblichen, prismatischen Nadeln, die, nachdem sie bei 110° getrocknet worden waren, bei der Analyse folgende Zahlen lieferten :

I. 0,2029 g Substanz gaben
0,5952 g Kohlendioxyd und
0,0921 g Wasser.

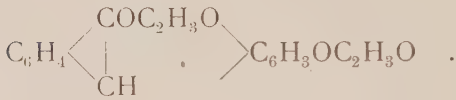
II. 0,2081 g Substanz gaben
0,6090 g Kohlendioxyd und
0,0921 g Wasser.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3$:
	I.	II.	
C	79,98 %	79,81 %	80,00 %
H	5,05 %	4,96 %	4,79 %.

Die Analyse bestätigte also das Vorliegen des gewünschten, inneren Kondensationsproduktes, das nach den Erörterungen im theoretischen Teil als β'-Oxyanthranol zu betrachten ist. Es ist leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, Äther, Benzol,

schwer löslich in Chloroform. Kalte, verdünnte Kalilauge löst dieses Oxyanthranol leicht. Es schmilzt bei 221°, nachdem es sich schon von etwa 180° an rosa bis rotbraun gefärbt hat. Gleich dem isomeren Oxyanthranol von Liebermann und Simon ist auch es an der Luft nicht beständig, sondern wird allmählich oxydiert, wobei es sich gelb färbt.

Diacetyl-β′-Oxyanthranol,



Das β′-Oxyanthranol lässt sich durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat leicht acetylieren. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur digeriert und das ausgeschiedene Acetylprodukt aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, aus welchem es sich in kleinen, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln ausschied.

Die bei 110° getrocknete Substanz wurde analysiert.

I. 0,2052 g Substanz gaben
0,5526 g Kohlendioxyd und
0,0903 g Wasser.

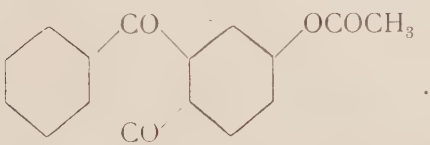
II. 0,2055 g Substanz gaben
0,5522 g Kohlendioxyd und
0,0911 g Wasser.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{18}H_{14}O_4$:
	I.	II.	
C	73,43 %	73,29 %	73,47 %
H	4,92 %	4,88 %	4,77 %.

Die Substanz war deutlich gelb gefärbt ; wahrscheinlich verdankt sie diese Färbung einer geringen Verunreinigung, die aber trotz mehrfacher Versuche zu entfernen nicht gelang.

Das Diacetyl-β'-Oxyanthranol ist löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol. In Alkalilauge löst es sich erst nach einigem Kochen, indem Verseifung eintritt. Der Schmelzpunkt liegt bei 141-142°.

β-Acetoxyanthrachinon,



Nachdem einige Versuche, das β-Oxyanthranol selbst durch Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel (Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung, Chromsäure in Eisessig) zu β-Oxyanthrachinon zu oxydieren, erfolglos verlaufen waren, wurde die Diacetverbindung zur Oxydation verwendet.

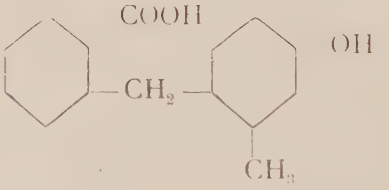
0,4 g des Diacetproduktes wurden in wenig Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0,2 g Chromsäure in (einigen Tropfen Wasser und) Eisessig einige Male aufgekocht. Das grün gefärbte Oxydationsgemisch schied bei Zusatz von heissem Wasser und

beim Abkühlen kleine, schwach gelb gefärbte Nadeln aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 158-159° schmolzen und sich als in jeder Hinsicht mit dem von Liebermann beschriebenen β-Acetoxyanthrachinon identisch erwiesen. Zum direkten Vergleich wurde dasselbe durch Acetylieren von reinem β-Oxyanthrachinon dargestellt. Die Analyse der durch Oxydation erhaltenen Acetylverbindung führte zu folgenden Zahlen :

0,2060 g Substanz gaben
0,5431 g Kohlendioxyd und
0,0717 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_4$:
C 71,94 %	72,18 % C
H 3,86 %	3,76 % H.

4′-Oxy-2′-methyldiphenylmethan-2-carbonsäure,



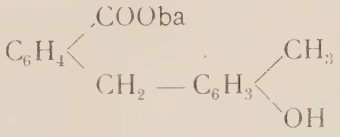
Wird m-Kresylphtalid in genau derselben Weise mit Zinkstaub und 10-prozentiger Natronlauge behandelt, wie es vorhin für das Oxyphenylphtalid angegeben wurde, so erhält man ein Reaktionsprodukt in farblosen Nadeln, die aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert wurden.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz, die nach ihrer Entstehungsweise und ihren Eigenschaften als Oxymethyldiphenylmethancarbonsäure anzusprechen ist, ergab folgende Zahlen :

Gefunden :	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_3$:
C 74,34 %	74,38 %
H 5,97 %	5,79 %.

Die Säure krystallisiert in schönen, zu Büscheln vereinten, farblosen Nadeln, welche in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Benzol löslich sind; in siedendem Wasser sind sie schwerer löslich als das vorhin beschriebene nächst niedere Homologon. Sie schmelzen bei 168-169°.

4'-oxy-2-methyldiphenylmethancarbonsaures Barium,

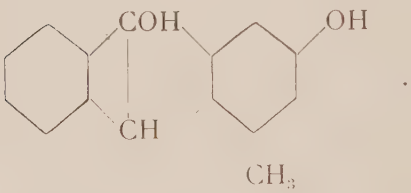


Zur Darstellung des Bariumsalzes wurde die Säure in heissem Barytwasser gelöst, der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlendioxyd ausgefällt und das Filtrat vom Bariumcarbonat bis zur Krystallisation eingedampft. Das erhaltene Barytsalz schied sich in farblosen Krystallen aus, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

0,2098 g des bei 120° getrockneten Salzes gaben, mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, 0,0793 g Bariumsulfat :

Gefunden :	Berechnet für $C_{30}H_{26}O_6Ba$:
22,22 % Ba	22,13 % Ba.

2-Oxy-4-methyl-9-anthranol,



Die Überführung der eben beschriebenen Säure in das entsprechende Anthranolderivat erfolgte ganz ähnlich der schon angegebenen Anthranolkondensation : 1 g der Oxymethyldiphenylmethancarbonsäure wurde mit 5 ccm destillierter Schwefelsäure bis zur völligen Lösung verrieben. Die erhaltene, gelbbraune Flüssigkeit lieferte beim Eingiessen in Wasser gelbe Flocken, die wieder abdekantiert und mit überschüssiger, verdünnter Sodalösung kurze Zeit digeriert wurden. Die abfiltrierte Substanz wurde aus Alkohol, in dem sie nicht ganz leicht löslich ist, umkrystallisiert und so in Form kleiner, fast farbloser Nadeln erhalten, welche in ihren Löslichkeitsverhältnissen dem beschriebenen nicht methylierten 3'-Oxyanthranol ähneln und bei 224° schmelzen.

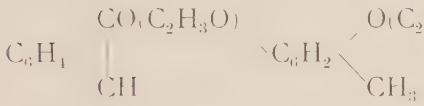
Die Ausbeute an umkrystallisierter Substanz erreichte etwa ein Drittel des Ausgangsmaterials.

Analyse der bei 120° getrockneten Substanz :

0,1815 g Substanz gaben
0,5330 g Kohlendioxyd und
0,0854 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_4$:
C 80,11 %	80,36 %
H 5,23 %	5,36 %.

Diacetylmethyloxyanthranol,



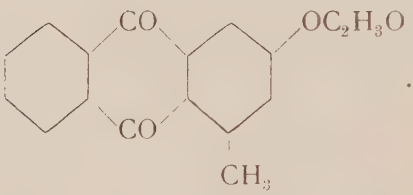
Das Methyloxyanthranol wurde in der schon angegebenen Weise mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat acetyliert. Die erhaltene Diacetylverbindung wurde auf Thon getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert, aus welchem sie in zu sternförmigen Aggregaten vereinigten Blättchen herauskam. Sie ist in Alkohol etwas schwerer löslich als die entsprechende nicht methylierte Diacetylverbindung. Schmelzpunkt 172-173°.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz :

0,2148 g Substanz gaben
0,5833 g Kohlendioxyd und
0,1040 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{19}H_{16}O_4$:
74,02 % C	74,03 %
5,37 % H	5,19 %.

2-Acetoxy-4-methylanthrachinon,



Die Oxydation der eben beschriebenen Diacetylverbindung erfolgte ganz in derselben Weise wie die Oxydation des Diacetoxyanthranols. Aus 1 g der Diacetverbindung und 0,6 g Chromsäure wurden 0,7 g des Oxydationsproduktes in gelben Nadeln erhalten, die, trotzdem schon nahezu rein, zur Analyse aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden, aus dem sie in sehr schöner Form auskrystallisierten.

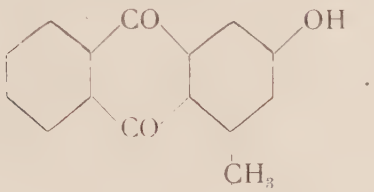
Die bei 90° getrockneten Substanz ergab bei der Analyse die erwarteten Zahlen :

0,2023 g Substanz lieferten
0,5412 g Kohlendioxyd und
0,0845 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{12}O_4$:
C 72,91 %	72,85 %
H 4,63 %	4,29 %.

Die Substanz ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, in Benzol etwas schwerer löslich. Schmelzpunkt 134-135°.

2-Oxy-4-methylanthrachinon,



Um das der obigen Acetylverbindung entsprechende Methyloxyanthrachinon, welches bisher noch unbekannt war, zu erhalten, wurde das Acetylderivat verseift, indem 0,7 g davon mit einer Lösung von 1 g reinem Kaliumhydroxyd in 10 g absolutem Alkohol unter Rückfluss so lange (15 Minuten) auf dem Wasserbade gekocht wurden, bis Wasser in einer Probe des Gemisches keine Trübung mehr hervorrief. Aus der mit Wasser verdünnten, orangerot gefärbten, alkalischen Lösung fielen auf vorsichtigen Zusatz von Salzsäure gelbe Flocken aus, welche aus Alkohol in zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisierten. Sie schmelzen bei 299-300° und fangen schon bei etwa 200° zu sublimieren an.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0,1612 g Substanz gaben
0,4454 g Kohlendioxyd und
0,0660 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_8$:
C 75,37 %	75,62 %
H 4,54 %	4,21 %.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orangefarben mit bräunlichem Ton; frisch gefällt, ist das Oxymethylanthrachinon in verdünnter, kalter Sodalösung ein wenig löslich und in Ammoniak klar löslich; letztere Lösung zeigt orange Farbe.

Darstellung der Hemipinsäure durch Oxydation von Opiansäure.

Für die Darstellung der Hemipinsäure, welche zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen erforderlich war (vgl. den theoretischen Teil), ist von Lagodziński[1] eine Methode angedeutet worden, nach welcher Opiansäure mittelst verdünnter Kaliumpermanganatlösung unter stetem Durchleiten von Kohlendioxyd oxydiert wird. Lagodziński macht keine weitere Mitteilung über diese Darstellungsart, weshalb ich die von mir innegehaltenen Bedingungen hier angebe :

10 g Opiansäure wurden in einem geringen Überschuss von verdünnter Natriumbicarbonatlösung gelöst und unter fortwährendem Einleiten von Kohlendioxyd mit einer Lösung von 7 g Kaliumpermanganat versetzt, wobei schliesslich die Rotfärbung bestehen bleibt. Sodann wird ein wenig Alkohol hinzugesetzt

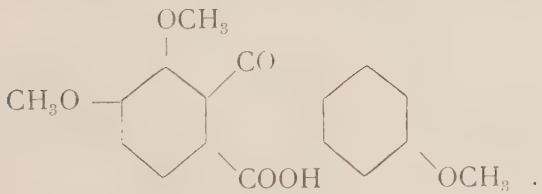
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 1427.

und das Ganze auf dem Wasserbade bis zur Entfärbung der Flüssigkeit erwärmt. Die vom Mangandioxydhydrat abfiltrierte, farblose Lösung wird mit Salzsäure schwach angesäuert und auf etwa 300 ccm eingedampft. Auf Zusatz eines Kryställchens von Hemipinsäure scheiden sich dann aus der abgekühlten Lösung momentan, kleine, weisse Nädelchen aus (8 g), die, einmal aus Wasser umkrystallisiert, aus reiner, krystallwasserhaltiger Hemipinsäure bestehen. Erhitzt man die so erhaltene Säure, ohne sie vorher zu entwässern, im Schmelzpunktröhrchen, so verliert sie unter 100° ihr Krystallwasser und schmilzt bei 180°.

Man kann auch nach Liebermann [1] Hemipinsäure aus Opiansäure mit Hilfe von salzsaurem Hydroxylamin darstellen, doch ist das Verfahren von Łagodziński wohlfeiler.

Das Hemipinsäureanhydrid erhält man durch einstündiges Erhitzen der Säure auf 180°.

4', 5, 6-Trimethoxybenzoylbenzoesäure-2,



Eine Lösung von 2 g Hemipinsäureanhydrid in Benzol wird mit 3 g Anisol und 7 g käuflichem,

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **19**, 2923.

frischen Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade zwei Stunden gelinde erhitzt, wobei die anfangs farblose Lösung sich rot färbt. Sodann wird zu der abgekühlten Flüssigkeit Salzsäure zugesetzt, um die entstandene Aluminiumverbindung zu zerstören. Lässt man darauf das Benzol völlig verdunsten, so hinterbleibt eine feste Masse, welche, auf Thon getrocknet und aus Methylalkohol umkrystallisiert, zu Drüsen vereinigte, anscheinend rhombische Blättchen in einer Menge von etwa 1 g liefert.

Die nochmals aus Methylalkohol umkrystallisierte Substanz wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

0,2018 g Substanz gaben
0,4768 g Kohlendioxyd und
0,0946 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_6$:
C 64,44 %	64,54 %
H 5,20 %	5,06 %.

Entstehungsweise und Analyse ergeben, dass hier eine Trimethoxybenzoylbenzoesäure vorliegt. Sie ist leicht löslich in Eisessig und in Äther, ziemlich leicht in Benzol. In verdünnter Sodalösung löst sie sich schon in der Kälte. Der Schmelzpunkt liegt bei 215-216°.

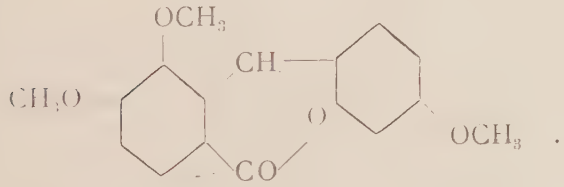
4', 5, 6-trimethoxybenzoylbenzoesaures Silber,

Das Silbersalz der Trimethoxybenzoylbenzoesäure wurde erhalten, indem man sie in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak löste, den Überschuss desselben durch Kochen vertrieb, die Lösung erkalten liess und Silbernitrat hinzufügte. Der ausfallende weisse Niederschlag ist in Wasser merklich löslich. Das Silbersalz enthält kein Krystallwasser.

0,2542 g der bei 90° getrockneten Substanz gaben 0,0653 g Silber.

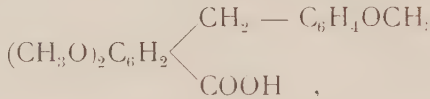
Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{15}O_6Ag$:
Ag 25,76 %	25,53 %.

Paramethoxyphenylpseudomekonin,

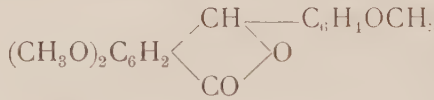


1 g Trimethoxybenzoylbenzoesäure wurde in 10-prozentiger Natronlauge gelöst, mit Zinkstaub versetzt und eine halbe Stunde ganz gelinde erhitzt. Dann

wurde die vom Zinkstaub abdekantierte Lösung in verdünnte Salzsäure gegossen, wobei sich weisse Flocken ausschieden, die beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol als ganz dünne, weisse Nadeln erhalten wurden. Da dieselben in Sodalösung unlöslich und selbst in Alkalien erst bei kurzem Erwärmen löslich waren, war von vornherein zu vermuten, dass die Ketonsäure nicht bis zu der Säure von der Formel :



sondern, ähnlich wie die Anisolphtaloylsäure, nur bis zu dem phtalidartigen Zwischenprodukt der Formel :



reduziert worden war, von dem man das geschilderte Verhalten gegen Soda und Alkali erwarten musste. Die Analyse der bei 80° getrockneten Substanz bestätigte diese Voraussetzung :

0,2012 g Substanz gaben
0,5009 g Kohlendioxyd und
0,1013 g Wasser.

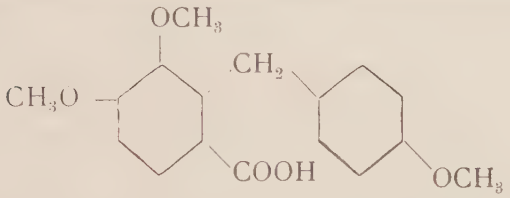
Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_5$:
C 67,44 %	67,60 %
H 5,59 %	5,33 %.

Der Körper ist als p-Methoxyphenylpseudomekonin aufzufassen; diese Bezeichnungsweise ergiebt

sich aus dem im theoretischen Teil erörterten Konstitutionsbeweis.

Die Substanz ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Äther. Der Schmelzpunkt liegt bei 111-113°.

4', 5, 6-Trimethoyxdiphenylmethan-2-carbonsäure,



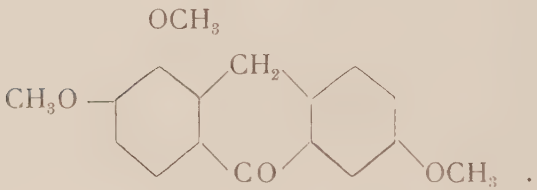
Wird die Trimethoxybenzoylbenzoesäure statt mit Natronlauge und Zinkstaub mit einem energischeren Reduktionsmittel behandelt, so lässt sie sich noch weiter reduzieren. 2,8 g der Ketonsäure wurden in Eisessig gelöst, mit Zinkstaub versetzt und unter allmählichem Zugeben von konzentrierter Salzsäure (1,19) vier Stunden lang gelinde erwärmt; dann wurde der Zinkstaub von der noch heissen Lösung abfiltriert, mit 50-prozentiger Essigsäure nochmals ausgekocht und die vereinigten sauren Filtrate mit Wasser verdünnt, wobei sich das Reaktionsprodukt (1,2 g) in kleinen, weissen Nadeln ausschied, die, aus Methylalkohol umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt zwischen 122-124° aufwiesen und bei der Analyse folgende Zahlen ergaben :

0,2054 g Substanz gaben
0,5075 g Kohlendioxyd und
0,1114 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_5$:
C 67,38 %	67,56 %
H 6,02 %	5,96 %.

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Äther und Eisessig, weniger leicht in Benzol und Chloroform. Ihre Säurenatur ergiebt sich daraus, dass sie schon in der Kälte von verdünnter Sodalösung aufgenommen wird.

1, 2, 6-Trimethoxy-9-dihydroanthron,



Die Kondensation der obigen Säure zu einem Anthracenderivat wurde wie die schon beschriebenen analogen Kondensationen durch Lösen von 1 g der Substanz in kalter, destillierter Schwefelsäure vorgenommen. Die erhaltene, gelbe, klare Flüssigkeit wurde unter Umrühren in dünnem Strahle in Wasser gegossen, wobei sich fast farblose Flocken ausschieden, die, wie früher, durch Zusatz von verdünnter Sodalösung von etwa gebildeter Sulfosäure befreit, dann gut ausgewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert wurden. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 0,7 g.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zu den erwarteten Zahlen :

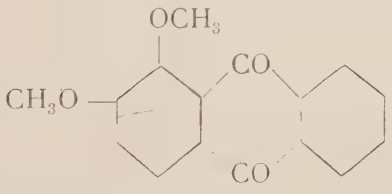
0,1968 g Substanz gaben
0,5199 g Kohlendioxyd und
0,1029 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{17}O_4$:
C 72,05 % C	71,80 %
H 5,81 % H	5,63 %.

Wie schon im theoretischen Teil dargelegt wurde, ist die Verbindung als Trimethoxydihydroanthron zu betrachten, weil sie im Gegensatz zu den bisher besprochenen Kondensationsprodukten (Oxyanthranol und Oxymethylanthranol) selbst in heissem Alkali kaum löslich ist und bei dem Versuche, sie in der üblichen Weise zu acetylieren, unverändert blieb, also keine Hydroxylgruppe enthält.

Die Substanz ist in Alkohol schwer, in Eisessig und Benzol leicht löslich ; sie schmilzt bei 169-170°.

Flavopurpurintrimethyläther,



Die Oxydation des Dihydroanthronderivates wurde in völlig gleicher Weise ausgeführt, wie es für die

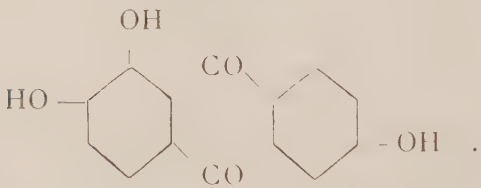
beiden Anthranolderivate bereits angegeben worden ist. Das Trimethoxyanthrachinon wurde in guter Ausbeute (0,8 g aus 1 g des Dihydroanthronkörpers) erhalten in Form von schönen, gelben Nadeln, die zur Analyse aus Eisessig umkrystallisiert und bei 100° getrocknet wurden.

0,1617 g Substanz gaben
0,4084 g Kohlendioxyd und
0,0699 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_5$:
C 68,32 %	68,45 %
H 4,81 %	4,69 %.

Der vorliegende Flavopurpurintrimethyläther ist in absolutem Alkohol schwer löslich, leicht löslich in Eisessig und Benzol; der Schmelzpunkt liegt bei 225°. Ein Triäthyläther des Flavopurpurins wird in einer Notiz von Krüss[1] erwähnt, ohne dass jedoch seine Eigenschaften angegeben werden.

Flavopurpurin,



Behufs Abspaltung der Methylgruppen wurde der eben beschriebene Trimethyläther (0,8 g) mit

[1] Zeitschrift für phys. Chem. **18**, 561.

pulverisiertem Aluminiumchlorid (2,5 g) gemischt, langsam, im Verlaufe einer Stunde, auf 210° erhitzt und zwanzig Minuten auf dieser Temperatur erhalten. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst mit verdünnter Salzsäure digeriert, der nicht in Lösung gegangene Rückstand mit 25-prozentiger Salzsäure einige Zeit gekocht, um den gebildeten Aluminiumlack des Flavopurpurins mit Sicherheit zu zerlegen, abfiltriert, getrocknet und sublimiert. So wurde ein orangegelbes Sublimat erhalten, das sich unter dem Mikroskop als aus kleinen, goldgelben Nädelchen bestehend erwies.

Das erhaltene Flavopurpurin löste sich in Sodalösung, in Ammoniak, ferner in roher, nitrosehaltiger Schwefelsäure, wie auch in reiner, destillierter Schwefelsäure und in Alkali mit den Farben, die Schunck und Römer[1] für ihr Flavopurpurin angegeben haben. Die beliebte Identifizierungsart durch den Schmelzpunkt ist hier nicht ausführbar, da für das Flavopurpurin kein Schmelzpunkt angegeben ist. Eine etwaige Triacetylierung des erhaltenden Produktes und ein Vergleich des zu erwartenen Triacetylderivates mit dem bekannten Triacetflavopurpurin musste ebenso wie die Analyse des Produktes unterbleiben, weil nur zu geringe Mengen desselben zur Verfügung standen. Der sichere Nachweis dafür, dass hier thatsächlich Flavopurpurin (und nicht etwa Anthrapurpurin) vorliegt, wurde auf spektroskopischem Wege erbracht. Das Spektrum des Flavopurpurins in alkalischer Lösung ist von Schunck und Römer beschrieben

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **9**, 681; **10**, 1823.

worden, während Liebermann und von Kostanecki [1] das Absorptionsspektrum der Lösung von Flavopurpurin in destillierter Schwefelsäure beobachtet haben. Krüss [2] hat die Lage der Absorptionsstreifen in beiden Spektren gemessen. Bei der Messung der Wellenlänge der Absorptionsstreifen in den Spektren des auf dem oben beschriebenen Wege erhaltenen Flavopurpurins wurde in sehr befriedigender Weise Übereinstimmung mit den Angaben von Krüss erzielt. Die Messung erfolgte in einem Spektrophotometer [3] von Krüss auf dessen Skala für die drei Wasserstofflinien :

	C,	F,	H
(Wellenlängen. . .	6563,	4862,	4102)
die Lagen beobachtet	174,	133,2	71

wurden. Die Maxima der Absorption lagen für die beiden Streifen der Flavopurpurinlösung in destillierter Schwefelsäure bei 111 und 130, für die beiden Streifen in Natronlauge bei 86 und 101. Daraus ergiebt sich die Wellenlänge der beiden ersteren Streifen (Schwefelsäurelösung) $\lambda_1 = 532$ und $\lambda_2 = 492$, die Wellenlänge der beiden letzteren (in Natronlauge) $\lambda_3 = 562$ und $\lambda_4 = 604$ während Krüss 536,2; 494,6 resp. 558,3; 601,5 angiebt. Damit ist die Identität des vorliegenden Körpers mit Flavopurpurin ausser Frage gestellt.

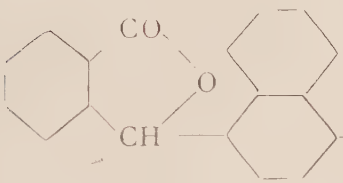
[1] Ber. d. D. chem. Ges., **19**, 2331.

[2] Zeitschrift f. phys. Chem., **18**, 559.

[3] Der Apparat war von Herrn Professor von Kowalski, der auch die Messung zu überwachen die Güte hatte, in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt worden.

Eine Probe des Flavopurpurins wurde in wenig sehr verdünnter Natronlauge gelöst, mit Essigsäure gefällt, abfiltriert und gut ausgewaschen. Die so erhaltene, in Wasser aufgeschlämmte Substanz färbte gebeizte Baumwolle genau so wie das reine Flavopurpurin der Technik.

4-Oxy-1-naphtylphtalid,



.

In 6 g 73-prozentige Schwefelsäure wurde in kleinen Anteilen ein inniges Gemisch von 1 g Phtalaldehydsäure und 1,6 g α-Naphtol eingetragen. Die Reaktion vollzieht sich am besten bei 0°. Nach zwölfstündigem Stehen an einem kühlen Orte wurde das fest gewordene Reaktionsprodukt mit Wasser zerrieben, abgesaugt, mit vielem Wasser ausgewaschen und auf porösem Thon getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,2 g, d. i. 58 % der theoretisch möglichen Menge.

Zur Reinigung wird das 4-Oxy-1-naphtylphtalid aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, woraus es sich in weissen, zu dichten Büscheln vereinten Nädelchen abscheidet, welche bei 225-226° schmelzen.

Die bei 120° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen :

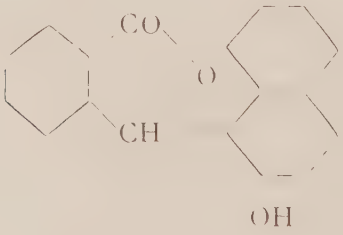
I. 0,2012 g Substanz lieferten
0,5725 g Kohlendioxyd und
0,0764 g Wasser.

II. 0,2029 g Substanz lieferten
0,5801 g Kohlendioxyd und
0,0842 g Wasser.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_3$:
C	77,63 %	77,97 %	78,25 %
H	4,24 %	4,61 %	4,35 %.

Dieses Oxynaphtylphtalid ist leicht löslich in heissem Alkohol, Äther, Eisessig; auch in verdünnten kaustischen Alkalien, wie in heisser Sodalösung löst es sich.

β-Oxynaphtylphtalid,



Die Kondensation von Phtalaldehydsäure mit β-Naphtol wird wie diejenige mit α-Naphtol ausgeführt. Bei der Reinigung erfolgt aber eine kleine Änderung. Weil nämlich das Kondensationsprodukt in heissem Benzol so gut wie unlöslich ist, wurde das auf Thon getrocknete Rohprodukt mit Benzol ausge-

kocht, wodurch überschüssiges β-Naphtol in Lösung gebracht wurde.

Zur Analyse wurde das β-Oxynaphtylphtalid aus Alkohol umkrystallisiert, aus dem es sich in hübschen, klaren Blättchen ausscheidet. Sie lösen sich leicht in Eisessig, Alkohol und Äther, sind aber in Benzol und Chloroform so gut wie unlöslich.

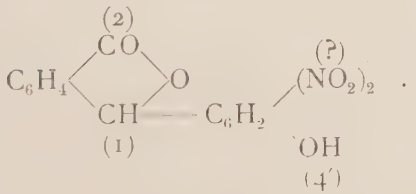
Die bei 120° getrocknete Verbindung wurde analysiert:

0,2082 g Substanz lieferten
0,5957 g Kohlendioxyd und
0,0898 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_3$:
C 77,96 %	78,26 % C
H 4,79 %	4,35 % H.

Die Konstitution dieses β-Naphtolderivates ist im theoretischen Teil (S. 30) diskutiert worden.

Dinitro-4′-Oxyphenylphtalid,



1 g Oxyphenylphtalid wird in möglichst wenig Eisessig gelöst und nach dem Erkalten mit der bimo-

lekularen Menge Salpetersäure (spez. Gewicht 1,50) versetzt. Nach einigem Stehen fällt eine Dinitroverbindung in schönen, gelben Nädelchen aus, die in Eisessig leicht löslich, in Alkohol und Chloroform schwer löslich und in Benzol so gut wie unlöslich sind. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 187°.

Zur Analyse wurde der Körper aus Eisessig umkrystallisiert und bei 120° getrocknet :

I. 0,2109 g Substanz gaben
0,4072 g Kohlendioxyd und
0,0566 g Wasser.

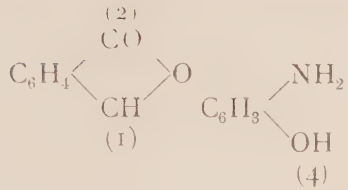
II. 0,1716 g Substanz gaben
14,95 ccm feuchten Stickstoff [1] bei 25° und 716 mm Druck.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{14}H_8O_7N_2$:
	I.	II.	
C	52,79 %	—	53,16 %
H	2,98 %	—	2,85 %
N	—	9,18 %	8,89 %.

Höchst wahrscheinlich sind die beiden Nitrogruppen in die Orthostellungen zum Phenolhydroxyl getreten. Doch ist ein strenger Beweis für diese Annahme nicht geführt worden.

[1] Der Stickstoff wurde stets im Schiff'schen Apparat (Ber. d. D. chem. Ges. **13**, 885) aufgefangen und sein Volumen direkt über der Kalilauge abgelesen. Die Tension der letztern wurde den Tabellen von Wolff und Baumann entnommen. Der Barometerstand ist auf 0° reduziert angegeben.

Amino-4'-oxyphenylphtalid,



1 g des bereits von Bistrzycki und Oehlert beschriebenen [1] Nitrophenylphtalids wurde in wenig Eisessig gelöst und mit 1,3 g Zinn und konzentrierter Salzsäure (spec. Gew. 1,19) unter schwachem Erhitzen reduziert, bis sich alles Zinn gelöst hatte. Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich :

$$C_{14}H_9O_7NO_2 + 3\,Sn + 7\,HCl =$$
$$C_{14}H_9O_7NH_2HCl + 3\,SnCl_2 + 2\,H_2O \quad .$$

Das Zinn wurde nach starkem Verdünnen der erhaltenen Lösung durch Schwefelwasserstoff als Zinnmonosulfid bei etwa 60° ausgefällt, dieses abfiltriert und das Filtrat in einem Rundkolben bis fast zur Trockne eingedampft. Aus dem so erhaltenen salzsauren Salz wurde durch Ammoniak die Base gefällt, die aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde. Die Aminoverbindung ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Äther, in Benzol so gut wie unlöslich. Schmelzpunkt 229-230°.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **27**, 2634.

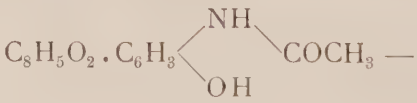
Zur Analyse wurde die Base bei 120° getrocknet.

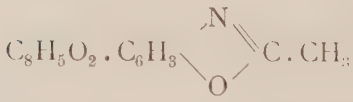
I. 0,2077 g Substanz gaben
0,5280 g Kohlendioxyd und
0,0931 g Wasser.

II. 0,1656 g Substanz gaben
9,5 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 715 mm Druck.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_7$:
	I.	II.	
C	69,52 %	—	69,70 %
H	4,96 %	—	5,01 %
N	—	6,04 %	5,81 %.

Wahrscheinlich befindet sich die Aminogruppe in einer Orthostellung zum Phenolhydroxyl, was sich durch Monoacetylierung und Überführung der Acetverbindung in ein Benzoxazolderivat beweisen liesse:





Die geringe Menge der zur Verfügung stehenden Substanz erlaubte leider derartige Versuche nicht.

Lebenslauf.

Am 1. Januar 1874 wurde ich, David Willem Yssel de Schepper, zu Amsterdam als Sohn des Fabrikanten Dr. Henri Yssel de Schepper und seiner Ehefrau Evelina, geb. Bussemaker, geboren. Ich gehöre der evangelischen Konfession an. Nachdem ich bis zu meinem 16. Lebensjahre für den Eintritt in die Rijks Hoogere Burgerschool zu Gouda in Holland vorbereitet worden war, wurde ich Oktober 1890 in die zweite Klasse derselben aufgenommen und verliess die Schule vier Jahre darauf, nach Absolvierung des staatlichen Schlussexamens, welches die Berechtigung zum Universitätsstudium verleiht.

Vom Herbst 1894 an studierte ich an der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin, bis ich im Oktober 1896 Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki nach Freiburg in der Schweiz folgte. Dort setzte ich meine Studien noch vier Semester lang fort. Ich besuchte Vorlesungen und Übungen bei den Herren Professoren Bistrzycki, Herzfeld, Hirschwald, Hörmann, von Knorre, Koch, Liebermann, Paalzow und Witt in Berlin; Baumhauer, Bistrzycki, Daniëls, von Kowalski und Thomas-Mamert in Freiburg.

Es gereicht mir zur Ehre, allen meinen hoch verehrten Lehrern meinen herzlichen Dank auszusprechen.